

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-213366

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 B 69/00  
1/00  
3/14

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成1年(1989)8月28日

Z-7433-4H  
7537-4H  
7537-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全14頁)

④発明の名称 新規顔料およびそれらの使用方法

②特 願 昭63-320725

②出 願 昭63(1988)12月21日

優先権主張 ③1987年12月22日③西ドイツ(DE)③P3743619.8

⑦発明者 エルワイン・ディーツ ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、ザンクト-マットホイスーストラーゼ、7

⑦発明者 グスターフ・カバウン ドイツ連邦共和国、パート・ゾーデン・アム・タウヌス、アム・シエルベルク、34

⑦発明者 ミヒヤエル・カベルト ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、アム・フラツハスラント、56

⑦出願人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン(番地  
ゲゼルシャフト なし)⑦代理人 弁理士 江崎 光好 外1名  
最終頁に続く

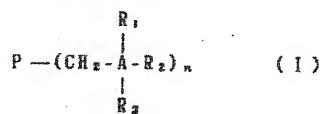
## 明細書

## 1. 発明の名称

新規顔料およびそれらの使用方法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 一般式 I



(上式中、Aは窒素および/または酸素および/または硫黄よりなる群から選択された1ないし3個のヘテロ原子を有しそして1個の炭素原子を介してメチレン基に結合している5員または6員の芳香族の、場合によっては縮合した複素環を表わし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>-アルキレンまたはアリールを意味し、その際R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は一緒に脂肪族または芳香族環を表わしてもよく、R<sub>2</sub>は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-ヒドロキシアルキルまたはC<sub>2</sub>-アルキレンを意味し、そしてその際、アルキル基は直鎖状また

は分枝鎖状であり得、Pは多環式顔料または多環式顔料の混晶の残基を表わし、そしてnは0.001ないし0.2の数を表わす)

で表わされる顔料。

2. Pがアントラキノン-、アンスラビリミジン-、アンサンスロン-、キナクリドン-、キノフタロン-、ジケトピロロピロール-、ジオキサジン-、フラバンスロン-、インダンスロン-、イソインドリン-、イソインドリノン-、イソビオランスロン-、ペリノン-、ペリレン-、フタロシアニン-、ビランスロン-、またはチオインジゴー-残基を表わすかまたは上記の多環式顔料よりなる混晶の残基を表わす請求項1記載の式(I)で表わされる顔料。

3. Aがフラン、チオフエン、ピロール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾールおよびイミダゾールよりなる群から選択された5員の芳香族複素環の残基を表わす請求項1記載の式(I)で表わされる顔料。

4. Aがチオナフテン、ベンズオキサゾール、ベ

ンズチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズトリアゾールおよびインドールよりなる群から選択された縮合複素環の残基を表わす請求項1記載の式(1)で表わされる顔料。

5. nが0.01ないし0.1である請求項1記載の式(1)で表わされる顔料。

6. 請求項1ないし5のいずれか一つに記載の顔料を高分子物質の着色に使用する方法。

7. 請求項1ないし5のいずれか一つに記載の顔料を可塑性の材料、溶融物、紡糸用溶液、表面被覆、塗料または印刷インキの形の高分子物質の着色に使用する方法。

8. 請求項1ないし5のいずれか一つに記載の顔料をアルキドメラミン樹脂仕上げまたはアクリルメラミン樹脂仕上げよりなる群から選択された焼付け塗料またはポリイソシアネート硬化可能なアクリル樹脂を基礎にした2成分系塗料を着色する方法。

9. 請求項1ないし5のいずれか一つに記載の顔料をニトロセルロースを基礎とした印刷インキ

を着色する方法。

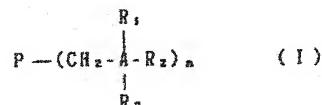
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、改善された凝集安定性および流動特性を有する新規な顔料ならびにそれらを高分子材料の着色(Pigmentieren)に使用する方法に関する。

高分子材料中に顔料を分散せしめる場合に、多くの問題が生ずることがある。強く凝集しそして分散し難い顔料の場合には、分散は不完全であり、そして最良の分散度および着色力が得られない。

不完全に分散された凝集物ならびに大きな粒子は、その後の加工を妨げることがあり、特に低粘度系(塗料および印刷インキ)において沈降の問題を生ずることがある。更に、分散、貯蔵または更に加工する際の凝集は、系の望ましくない流動学的変化および塗膜上の表面のきず、そして着色力および光沢の消失へと導く。

ドイツ特許出願公開第3,106,906号、および特開昭58-145,762号、特開昭58-225,159号および特開昭58-225,160号には、塗料系において改善された凝集安定性およびより好ましい流動特性を示す



(上式中、Aは窒素および/または酸素および/または硫黄よりなる群から選択された1ないし3個のヘテロ原子を有しそして1個の炭素原子を介してメチレン基に結合している5員または6員の芳香族の、場合によっては縮合した複素環を表わし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>2</sub>-アルキレンまたはアリールを意味し、その際R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は一緒で脂肪族または芳香族環を表わしてもよく、R<sub>3</sub>は水素、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-ヒドロキシアルキルまたはC<sub>2</sub>-アルキレンを意味し、そしてその際、アルキル基は直鎖状または分枝鎖状であり得、Pは多環式顔料または多環式顔料の混晶の残基を表わし、そしてnは0.001ないし0.2の数を表わす)

で表わされる新規な顔料である。

顔料塑性が開示されている。しかしながら、この目的に使用される顔料誘導体は、多段階法で製造しなければならない。そこに記載された手法はいくつかの場合には、不満足な収量および結果に導き、そしてある種類の顔料には適用できない。更に、そこに挙げられた化合物は、それらの製造に芳香族アミンではなく脂肪族アミンが使用されるという点において異なった構造を有する。メチレン基は、例えば、一方ではCOおよびSO<sub>2</sub>基を介して、そして他方では脂肪族アミン上の窒素に結合している。

それとは異って本発明による顔料におけるメチレン基は、1端において着色性顔料基に直接結合している。更に、前記の日本公開公報によれば、顔料は、化学的に類似しない顔料誘導体に結合している。

本発明の目的は、改善された凝集安定性および流動特性を有し、そして高分子材料の着色に適した顔料を提供することである。

本発明の対象は、一般式I

Pは多環式顔料の残基として、好ましくはアントラキノン-、アンスラビリミジン-、アンサンスロン-、キナクリドン-、キノフタロン-、ジケトピロロビロール-、ジオキサジン-、フラバンスロン-、インダンスロン-、イソインドリン-、イソインドリノン-、イソビオランスロン-、ペリノン-、ペリレン-、フタロシアニン-、ピラヌスロン-、またはチオインジゴー残基を表わす。Pはまた多環式顔料、特に上記の顔料群に属するものの混晶の残基であってもよい。

5員の芳香族複素環Aとしては、好ましくはフラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアゾールおよび特にイミダゾールが重要である。

好ましい縮合複素環は、チオナフテン、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズトリアゾール、ベンズトリアゾールおよび特にインドールである。上記の式(I)においてnは一般に0.001ないし0.2であるが、好ましい顔料は、n=0.01ないし0.1であり、そ

して特にn=0.02ないし0.08であるものである。

nの最適の値は、顔料の化学的構造、結晶および表面特性および適用媒体の性質に依存し、そして顔料と適用媒体とのすべての組合せについて個別的に実験的に決定されなければならない。nの低すぎる値または高すぎる値は、最良の可能な顔料特性に導かない。

「顔料」という用語は、前記の式(I)においてnが<0.2である生成物を意味するものとし、そして「顔料誘導体」という用語は、式(I)においてn>0.2である生成物を意味するものとする。

芳香族の縮合または非縮合メチレン複素環によって置換された前記の一般式(I)で表わされる顔料誘導体は、以下のように製造されうる：

ヒドロキシメチル複素環から、あるいは複素環から、ホルムアルデヒド付与物質、例えばバラホルムアルデヒドまたはトリオキサンの存在下に酸性反応媒質、例えば硫酸、発煙硫酸またはポリリン酸中で、上記の顔料の存在下に公知の方法に従

って製造することができ、その際、特定の顔料を溶解する酸を選択することが有利である。

縮合媒質として濃硫酸または発煙硫酸が使用される場合には、スルホン酸基が僅かに組込まれることがある。1個以上のヒドロキシメチル基を有するかまたはホルムアルデヒドの過剰量が存在する場合には、複素環上のヒドロキシメチル基は顔料基と数回反応することが可能である。

メチレン複素環を置換基として顔料中間体中に導入し、そして次にそれから本発明による顔料を製造することもできる。

多環顔料Pの置換度nは、直接的手段によって達成することができる。しかしながら式Iの顔料誘導体を製造しそして次のそして次の工程で最終的置換度nまで調整することもできる。置換度nへのこの調整は、後続する工程(微細分割、仕上げ、温式または乾式粉碎、最終的混合)において実施されうる。

微細分割工程の一部としての置換度nへの調整は、微細分割工程の前またはその後、あるいは微細分割工程の最中に行うことができる。微細分割は、機械的方法、例えば、温式または乾式粉碎により、あるいは化学的方法、例えば強酸または強アルカリ中に溶解し、次いで沈澱またはリバッチング(Umkupfen)することによって実施されうる。

最終的調整は、水性および/または溶剤含有系中での仕上げ工程において行なわれうる。式Iで表わされる顔料誘導体の添加は、遊離塩基の形で、または塩の形で、例えば適当な溶媒中に溶解された形で、pHを適当に調整しながら行なわれる。

顔料の単離は、弱アルカリ性媒質中で約8ないし約11のpH値において行なうことが好ましい。

最終的調整は、乾式混合により、例えばミルに

よって行うこともできる。

最終組成物中における顔料の最良の性質を得るために、それらは、工程中において強力な機械的応力（衝撃、衝突または剪断応力）にかけられなければならない。この処理は、微細分割工程の際、仕上げの際または適用媒質中の分散の際にに行なわれ、その場合、決定的な性質は、この機械的処理の際に漸く付与される。

本発明による顔料は、高分子量の有機物質の着色に特に適している。上記の式 I の生成物で着色されうる高分子量の有機物質は、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートまたはセルロースブチレートのようなセルロースエーテルおよびセルロースエステル、重合樹脂または縮合樹脂、例えばアミノ樹脂、特に尿素- およびメラミン- ホルムアルデヒド、アルキド樹脂、アクリル樹脂、エノール樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、例えばポリスチレン、ポリビニルクロリド、ポリエチレン、ポリブロピレン、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル

特に挙げるに値する。

本発明による顔料は、極めて微細に分割された形態で多くの使用媒質中に容易に分散されうる。

これらの分散物は、高い凝聚安定性を有し、そして高いピグメンテーション度(Pigmentierung)においてさえも卓越した流動特性を有する。それらを使用することにより、高い着色力、高い光沢および高い透明度を有する表面被覆物を、卓越した堅牢度を伴ないつつ得ることができる。

ヨーロッパ特許第0,034,725号において記載された水または有機酸に可溶性のイミダゾール基含有染料とは異なって、本発明による顔料は、そのような媒質中に溶解せず、單一相中に存在し、そして通常の有機溶剤中にさえも溶解せず、従って卓越した堅牢度を有する。これらの性質を試験するために、公知の多数の系のうちから、合成脂肪酸および無水フタル酸から製造された中程度に油展された、不乾性アルキド樹脂およびブタノールによりエーテル化されたメラミン樹脂を基礎としそしてリシン酸を基礎とした不乾性アルキド樹

酸エステル、ポリアミド、ポリウレタンまたはポリエステル、ゴム、カゼイン、シリコーンおよびケイ素樹脂のような天然樹脂または合成樹脂あるいはそれらの混合物である。

上記の高分子量の有機化合物がプラスチック物質、溶融物または紡糸液の形で、被覆物、塗料または印刷インキとして存在するか否かということは、この際重要なことではない。意図する用途に応じて、本発明による顔料をトナーの形でまたは調合物もしくは分散物の形で使用するのが有利であることが判った。上記の式 I で表わされる化合物は、着色されるべき高分子量の有機物質を基準にして、好ましくは0.1ないし10重量%の量で使用される。

特に好ましい表面被覆系は、アルキドメラミン樹脂塗料またはアクリルメラミン樹脂塗料よりなる群よりの焼付け塗料ならびにポリイソシアネートで硬化されうるアクリル樹脂を基礎とした二成分系塗料である。多数の印刷インキのうちから、特にニトロセルロースを基礎とした印刷インキが

脂部分を有するアルキドメラミン樹脂ワニス (A M)ならびに非水性分散物を基礎としたアクリル樹脂焼付け仕上げ塗料(TSA-NAD)が選択された。

分散後のミルベースのレオロジー値は、次の5段階の評価点に基づいて評価した:

5 高度に流動性	2 僅かに凝固した
4 流動性	1 凝固した
3 ねばねばした	

ミルベース(Mahlgut)(mill base)を更に特性づけるために、ハーケ社(Haake) 製の回転式粘度計ロータビスコ(Rotavisko) RV3 を使用し、若干の試料について流動曲線を記録した。

粘度は、ミルベースを最終顔料濃度まで希釈した後に、エリクセン社(Erichsen)製のロスマント(Rossmann)タイプ301 粘度計を使用して評価しうる。

光沢度の測定は、ビック-マリンクロット社(Byk-Mallinckrodt) 製の "マルチグロス(multigloss)" - 光沢測定装置を使用し、DIN 67530(ASTM D 523)に従って20°の角度において

て実施された。

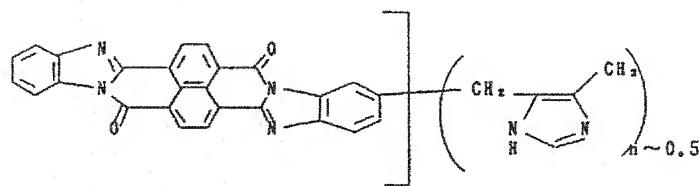
以下の例において、部は重量部基準である。

#### 例 1

製造：

C.I. ピグメントオレンジ43、71105(ペリノン)

20.6部を硫酸一水化物250部に0℃において添加する。次いで4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール塩酸塩を3.7部を少量宛添加する。105℃において4時間攪拌する。冷却後、反応混合物を氷水に添加する。水酸化ナトリウム溶液を用いてpHを10に調整する。沈殿した生成物を吸引濾過し、塩が含まれなくなるまで洗滌そして乾燥する。次式



で表わされる生成物22.6部が得られる。上記の式

において30分間焼付けする。光沢値は、未置換の顔料の42に比較して86である。

#### ラブアウト(Rubout)試験

着色顔料対白色顔料の比が1:10となるように、純色ワニスを25%の白色ワニスで希釈する。

3分間の攪拌後に試験媒質をフィルム形成装置を用いて白色アートボード上に注ぐ。凝集安定性を試験するために、短時間の乾燥時間の後にフィルムの一部を刷毛または指で擦り取る。もし攪拌中に凝集が起った場合には、凝集した顔料は、フィルム上に加えられた剪断力によって少なくとも部分的に脱凝集する。擦り取られた面は後処理されなかった面に比較してより強く着色されている。

本発明による顔料の場合には、凝集は起らないが、未置換の顔料の場合には凝集の強い微候が認められる。

#### 例 2

製造：

C.I. ピグメントオレンジ43、71105(ペリノン)

(△ 乾燥生成物20部) の湿润フィルターーキー60

は、D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のH<sup>+</sup>-NMRスペクトルの脂肪族および芳香族のプロトンの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの強さから導かれる。

C.I. ピグメントオレンジ43 9.5部および上式で表わされる化合物0.5部と一緒に粉碎する。

このようにして n~0.025 である上式の化合物が得られる。

使用：

市販のAMワニスに上式の化合物を用いて12%まで顔料添加(ピグメンテーション)する。直径3mmのガラスビーズを用いて45分間分散した後に、シルベースのレオロジー値4と評価され、一方置換されていない顔料を用いて同様にして調製されたシルベースは、1のレオロジー値1を示す。

4%の顔料添加された純色ワニスは、未置換の顔料の6.2秒に比較して3.6秒の粘度を有する。この純色ワニスをn-ブタノール-キシレン混合物(1:1)を添加することによって、22秒のフォードカップ(ノズル直径4mm)流下時間に相対する粘度に調製する。その後で、このワニスをシートの上に注加し、そして溶剤を排出せしめた後 140℃に

おいて30分間焼付けする。光沢値は、未置換の顔料の42に比較して86である。

部を、例1に記載された式の化合物(△ 乾燥生成物0.8部)の湿润フィルターーキー9.8部およびイソブタノール327部と共に90℃に3時間加熱し、混合物を次に水酸化ナトリウム溶液を用いてpH9に調整する。イソブタノールを蒸留により除去した後、吸引濾過し、中性になるまで洗滌し、そして60℃において乾燥する。n~0.02である例1に記載された式の生成物20.1部が得られる。

使用：

上記の生成物を例1に記載されたように試験すると、下記の数値が得られる：

レオロジー値	例 2	比較例
レオロジー値	5	1
光沢	86	42

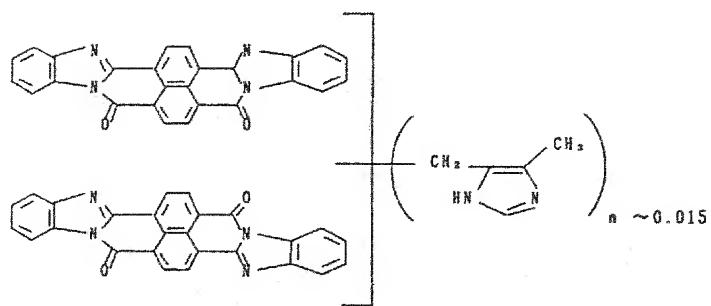
2つの被覆物は、満足すべき上塗り塗装性(overpointability)を示す。両方の顔料は、希薄酢酸に不溶性である。それに反して、nが1または2である生成物は、希薄酢酸中に容易に溶解する。

#### 例 3

## 製造および使用:

C.I. ピグメントレッド194. 71100 (ペリノン)  
 8.7 部、C.I. ピグメントオレンジ43 (ペリノン)  
 1.0 部および例1に記載された式で表わされる化合物0.3 部よりなる混晶を粉碎する。

次式の生成物が得られる:



AMワニス中に 8% 領料添加した場合について試験すると、次のような結果が得られる:

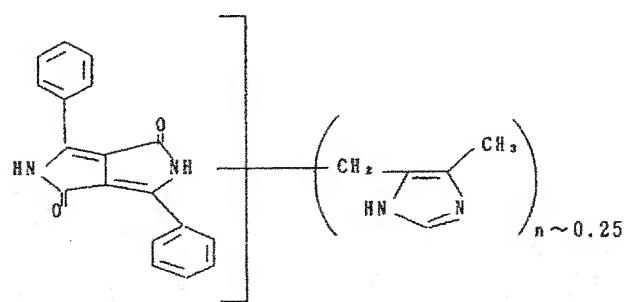
	例 3	比較例
粘度	3.6秒	5.8秒
光沢	80	40

塗装物は、比較例よりもより透明でありしかもより着色力がよい。

## 例 4

## 製造:

ジケトピロロピロール28.6部を4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール塩酸塩13.4部と硫酸水化物中で反応せしめることにより、次式で表わされる化合物が得られる:



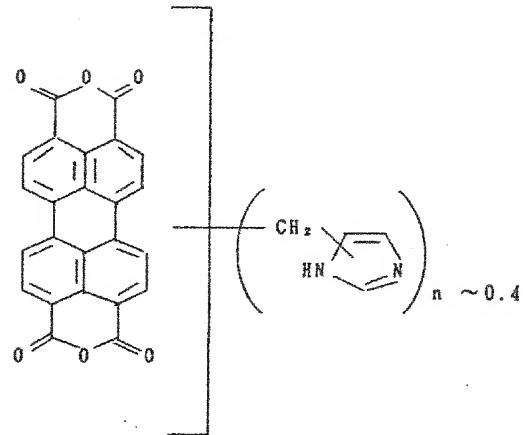
ジケトピロロピロール顔料9.5 部および上記の式で表わされる化合物0.5 部を粉碎する。このようにして  $n \sim 0.013$  を有する上記式の化合物が得られる。

AMワニス中に 5% 領料添加したものについて試験すると、未置換の顔料を用いた場合に得られるものより透明でかつより着色力のよい塗装物が得られる。

	例 4	比較例
レオロジー値	5	2
光沢	86	27

## 例 5

湿潤したプレスケーキの形のペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物50部を水1,441 部中に懸濁せしめる。次いで次式

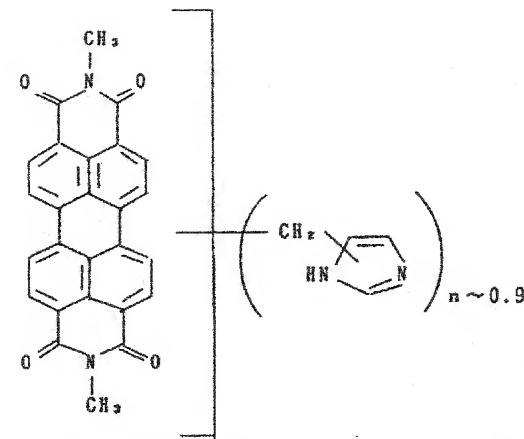


で表わされる化合物の湿潤したプレスケーキ27.6 部（乾燥物 5部に相当）を添加する。この化合物は、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸無水物をH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でパラホルムアルデヒドおよびイミダゾールと反応せしめることによって製造されたものである。次いで50% の市販の樹脂石ケン15部を添加し、そして0ないし5℃まで冷却する。この混合物に31.9% のモノメチルアミン溶液158.8 部

をこの温度において10分間に亘って滴加する。0ないし5℃において15分間攪拌を続けそして無水塩化カルシウム28.5部および水94.5部よりなる溶液を15分間に亘って滴加する。0ないし5℃において1時間攪拌を続ける。次いで80℃に加熱し、この温度において2時間攪拌する。次いで50℃において吸引濾過し、中性となりそして塩化物を含有しなくなるまで洗滌し、そして80℃において乾燥する。上記の式において $n=0.04$ である化合物66部が得られ、このものは、AMワニスにおいて未置換の顔料に比較してより暗色の着色を与える。レオロジー値は、比較例の1に対して5である。

## 例 6

温潤したプレスケーキの形のベリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物50部を水1,444部中に懸濁せしめる。次いで、次式



で表わされる化合物のプレスケーキ（乾燥物5部に相当）34.5部を添加する。この化合物は、ベリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸-N,N'-ジメチルイミドをH2SO4中においてバラホルムアルデヒドおよびイミダゾールと反応せしめることにより製造されたものである。

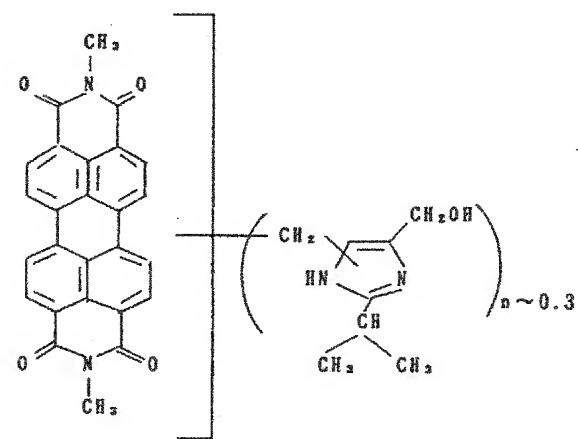
次いで、50%の市販の樹脂石ケン15部を添加し、そして0ないし5℃まで冷す。この混合物に31.9%のモノメチルアミン溶液158.8部を上記の温度

において10分間にわたって滴加する。0ないし5℃において15分間攪拌し、そして無水塩化カルシウム28.5部および水94.5部の溶液を15分間にわたって滴加する。0ないし5℃において1時間攪拌する。次いで80℃まで加熱し、そしてこの温度において2時間攪拌を続ける。次に50℃において吸引濾過し、中性になるまでそして塩化物を含有しなくなるまで洗滌しそして80℃において乾燥する。

$n \sim 0.08$ である前記の式で表わされる化合物62.3部が得られる。このものは、TSA-NAD仕上げにおいて、未置換の顔料に比較してより暗色の着色を与える。レオロジー値は、比較例の場合の1に対して5である。

## 例 7

ベリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸-N,N'-ジメチルイミドを2-イソプロビル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾールと反応させることによって製造された次の理想式



で表わされる化合物1部をピグメントレッド179.9部と実験室用ミルで混合する。

$n \sim 0.03$ を有する前記の式の化合物が得られ、このものは、TSA-NAD仕上げにおいて比較例よりもより暗色の色相を与える。レオロジー値は、比較例の場合の1に対して5である。

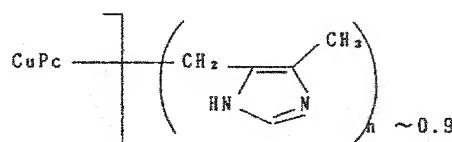
## 例 8

製造：

銅フタロシアニン14.4部を室温において硫酸、

✓水化物 200部に添加する。次に5-ヒドロキシメチル-4-メチルイミダゾール塩酸塩 3.4部を0℃において少量攪拌混入させる。30ないし35℃において1時間そして100℃において24時間攪拌する。冷えた後に氷水に注入しそして吸引濾過する。フィルターケーキを水中でスラリー化しそしてこのスラリーを水酸化ナトリウム溶液を用いてpH10に調整する。吸引濾過し、中性となり塩を含有しなくなるまで洗滌しそして乾燥する。

次式で表わされる生成物16部が得られる：

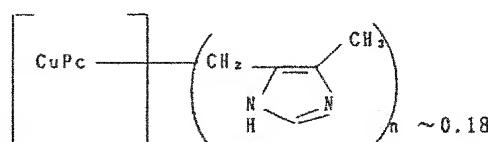


AMワニスに5%まで顔料添加したものについて試験すると、下記の結果が得られる：

	例 8	比較例
粘度	4.1 秒	23.5秒
光沢	74	23

#### 例 9

C.I. ピグメントブルー15:3 8.0部および製造例8に記載された式で表わされる化合物2.0部を実験室用ミルで粉碎する。次式で表わされる化合物が得られる：



C.I. ピグメントブルー15:1 8.0部および上記の式で表わされる化合物2.0部を実験室用ミルで粉碎する。n~0.18である前記の式の化合物が得られる。

	例	比較
レオロジー値 (15%顔料添加)	5	1ないし2
粘度 (5%顔料添加)	3.2秒	6.1秒
光沢	86	30

#### 例10

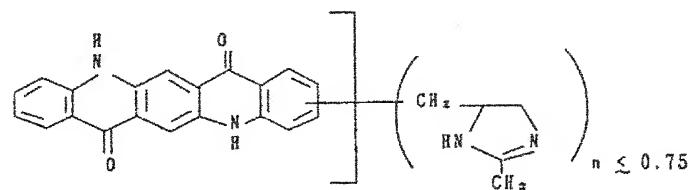
製造：

ポリリン酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 83.5%)157部に2,5-ジフェニルアミノテレフタル酸17.4部を80℃において1時間にわたって添加し、そして30分間攪拌する。次いで2-メチルイミダゾール3.7部を20分間にわたって添加し、そして20分間攪拌する。次いでp-メルムアルデヒドを添加しそして80ないし85℃において3時間攪拌を続ける。

その後、120ないし125℃に30分間にわたって加熱し、そしてこの温度において2時間攪拌する。次に、溶液を加水分解のために氷水に注ぎ、吸引濾過しそして中性になるまで洗滌する。

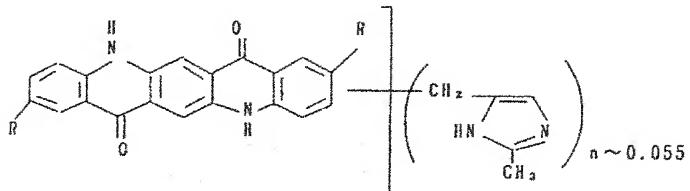
次式で表わされる化合物が湿潤した形で得られ

る：



2,5-ジ-(4'-メチルフェニルアミノ)-テレフタル酸をポリリン酸中で環化し、水中で加水分解しそして濾過することによって得られる湿潤した粗キナクリドン(24%)183.3部をイソブタノール270部中に懸濁しそして33%のNaOH 5gを添加した後、125℃において3時間攪拌する。次いで、60℃に冷却し、そして前記の式で表わされる顔料誘導体の34.5%の水性ペースト10.2部を添加する。その後で、攪拌下に水蒸気を用いてイソブタノールを2時間にわたって留去し、そして顔料を濾過によって単離し、中性になるまで洗滌しそして乾燥する。

次式

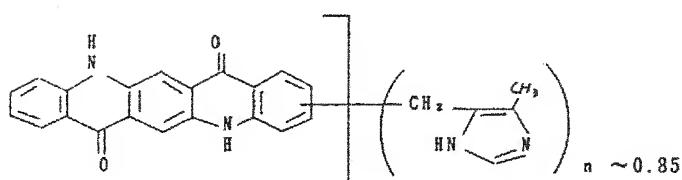


(上式中、RはCH<sub>3</sub>またはHである)

で表わされるマゼンタ顔料が得られる。

AMワニスおよびTSA-NAD仕上げ塗料中に混入すると、明るい色相を有する透明な純色の塗装物が得られる。

AM-ワニス	例10	比較例
レオロジー値	5	1ないし2
粘度	3.4秒	6.2秒
光沢	92	40
TSA-NAD	例10	比較例
レオロジー値	5	1ないし2
粘度	3.8秒	6.8秒
光沢	84	10



で表わされる縮合生成物の13.3%水性懸濁液26.4部を50ないし60℃において攪拌下に添加し、そして混合物を2時間攪拌する。その後この顔料を濾過しそして乾燥する。

上記の式においてnが~0.063である化合物が得られる。このようにして製造された青味がかった赤色顔料は、AMワニスにおいて比較例に比較してより着色のよいそして多少青味の強い塗装物を与える。

	例12	比較例
レオロジー値	5	3ないし4
粘度	2秒	2.4秒
光沢	93	20

### 例11

例10において使用された2,9-ジメチルキナクリドンの代りに、2,9-ジメチルキナクリドン3部およびキナクリドン1部のキナクリドン混晶の同量を湿潤粗キナクリドンとして使用しそしてその他は例10に記載された手法を用いた場合には、n~0.055を有する例10に記載された式のマゼンタ顔料が得られ、このものはAMワニスから非常に透明な塗装物をもたらす。

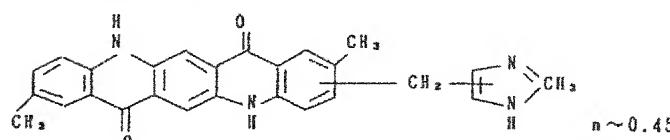
	例11	比較例
レオロジー値	5	1ないし2
粘度	2.9秒	4.9秒
光沢	97	48

### 例12

未置換の直鎖状キナクリドンの高濃度性ア-変性の8.8%水性顔料懸濁液500部に、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で縮合することによって製造された。未置換のキナクリドン1モルと4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール0.95モルとよりなる、次式

### 例13

50ないし70℃において濃硫酸中で製造された、2,9-ジメチルキナクリドン1モル、2-メチルイミダゾール0.9モルおよびp-ホルムアルデヒドよりなる、次式



で表わされる縮合生成物27.84部を70ないし80℃において8%の水性懸濁液の形で、顔料化2,9-ジメチルキナクリドン348部およびNaOH15gを含有する懸濁液3,000部に添加する。1時間攪拌した後に、上記顔料を濾過により単離し、中性になるまで洗滌しそして乾燥する。

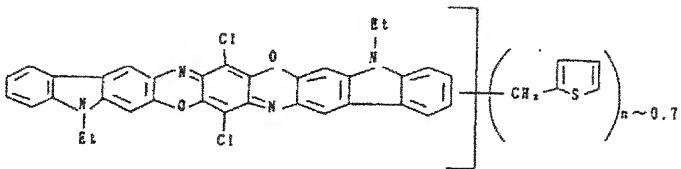
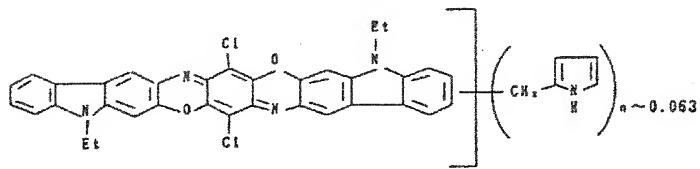
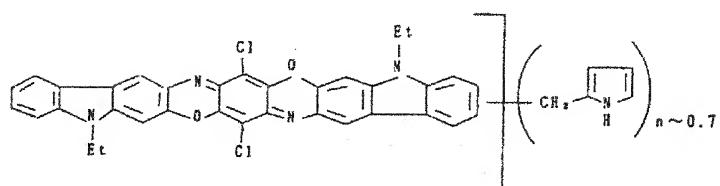
前記の式においてnが~0.053を有する化合物である。

上記のマゼンタ顔料は、AMワニスにおいて未置換の生成物に比較してよりすぐれた流動特性および着色特性を示す。

	例13	比較例
レオロジー値	5	1ないし2
粘度	2.9秒	6.2秒
光沢	94	40

## 例14

ポリリン酸 500部に 120℃においてC.I.バイオレット23（塩不含）20部を添加する。1時間の攪拌後に、2-ヒドロキシメチルビロール 3部を徐々に添加する。次いで 120℃において5時間攪拌する。反応溶液を次に氷水上に注ぎ、温カセイソーダ液を用いてpHに調整し、そして一夜放置する。その後、沈殿物を吸引濾過し、中性になりそして塩を含まなくなるまで水で洗滌しそして50℃において乾燥する。次式



で表わされる顔料138部が得られる。得られた顔料は、未処理の顔料に比較してAMワニスにおいて著しく低いレオロジー値およびより低い粘度を有する。

	例14	比較例
レオロジー値	5	1ないし2
粘度	4.9秒	7.1秒

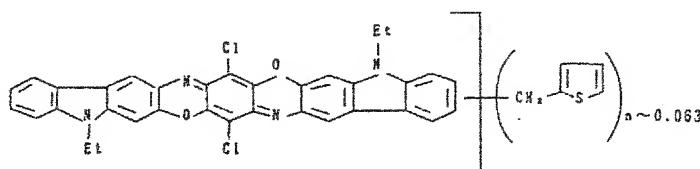
## 例15

例14に従って粗顔料C.I.バイオレット23（塩不含）20部および2-ヒドロキシメチルチオフェン3.5部を反応せしめる。次式

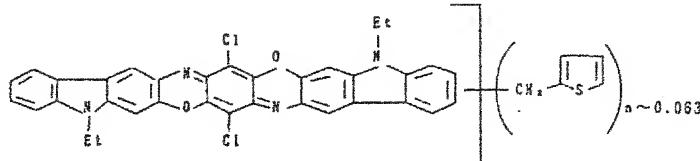
で表わされる顔料誘導体21.8部が得られる。テトラクロロ-p-ベンゾキノンを3-アミノ-9-エチルカルバゾール 2モルと反応せしめて2,5-ジ-(9-エチルカルバゾール-3-イルアミノ)-3,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンを得、そして次いで粗製C.I.ビグメントバイオレット23、C.I.51319（“フェンカタラマン(Venkataraman)” 第Ⅱ巻（1952年）第786および787頁）へと環化することによって得られた塩含有生成物（～80%）180部を上記の式で表わされる化合物14.4部と混合し、そしてドイツ特許第2,742,575号（米国特許第4,253,839号）の例3に従って振動粉碎（調合剤）および溶剤調節法にかけられる。

溶剤の除去後に、中性になるまでそして塩を含まなくなるまでみびで洗滌し、そして生成物を50℃において乾燥する。

## 次式



で表わされる顔料誘導体22.3部が得られる。粗顔料C.I.バイオレット23 180部を上記の式で表わされる化合物14.4部と混合し、そして例14に従って処理する。次式



で表わされる顔料 138部が得られる。

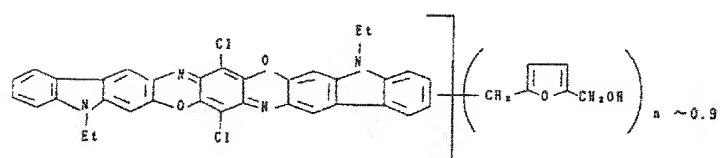
得られた顔料は、比較例に比較して実質的に改善されたレオロジー値およびより低い粘度を有す

る。

	例15	比較例
レオロジー値	5	1ないし2
粘度	2.5秒	7.1秒

## 例16

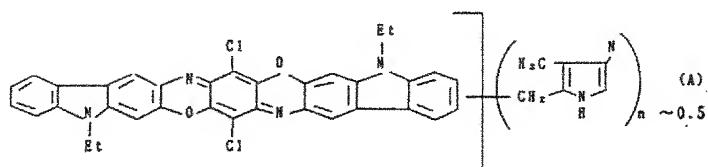
例14に従って粗顔料C.I.バイオレット23(塩不含)20部および2,5-ビスヒドロキシメチルフラン3.9部を反応せしめる。次の理想式



で表わされる顔料誘導体23.4部が得られる。

粗顔料C.I.バイオレット23 180部を上記の式で表わされる化合物14.4部と混合しそして例14に従って処理する。

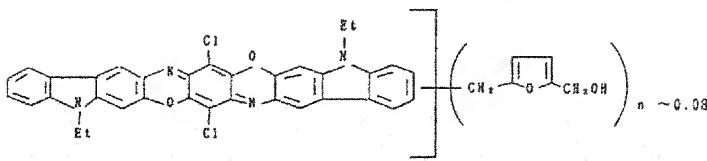
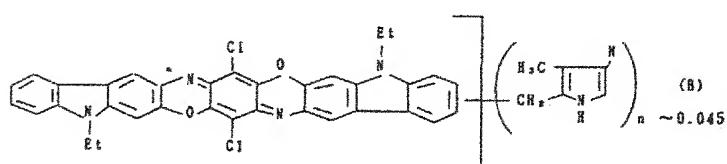
次の理想式



で表わされる顔料誘導体65部が得られる。

顔料誘導体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは、～50%の誘導体化度を示す。計算の基礎は、N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>:イミダゾリル-CH<sub>3</sub>の総合比であった。

粗顔料C.I.バイオレット23 180部を上記の式で表わされる化合物14.4部と混合しそして例14により処理される。次の式(B)



で表わされる顔料138部が得られる。

得られた顔料は、比較例に比較してAMワニスにおいて実質的に改善されたレオロジー値およびより低い粘度を有する。

	例16	比較例
レオロジー値	5	1ないし2
粘度	4.0秒	7.1秒

## 例17

例14に従ってポリリン酸1500部中の粗顔料C.I.バイオレット23(塩不含)60部および5-ヒドロキシメチル-4-メチルイミダゾール塩酸塩13.6部を反応せしめる。次の式(A)

このようにして製造されたジオキサン顔料は、AMワニスおよびTSA-NAD仕上げ塗装における卓越したレオロジー特性によって特徴づけられる。更に、それは同じ条件下に顔料誘導体を用いることなく製造された顔料に比較して、実質的に高い着色力、色相の高い純度、高い透明度、すぐれた分散度、凝聚安定性、低い粘度および卓越した光沢を有する。

	例17		比較例	
	AM	TSA/NAD	AM	TSA/NAD
レオロジー値	5	5	1ないし2	ないし3
粘度	2.9秒	4.3秒	7.1秒	11.6秒
光沢	85	76	36	56

## 例18

プレビグメントバイオレット23 160部を例17により製造された顔料誘導体12.8部と混合し、そしてドイツ特許第2,742,575号の例3に従って溶剤調整法にかける。顔料135部が得られ、このものは同様に例17においても記載された利点を有する。

例18		比較例	
AM	TSA/NAD	AM	TSA/NAD
レオロジー値 5	5	1 ないし2	2 ないし3
粘度 3.0秒	4.6秒	7.1秒	11.6
光沢 83	74	36	56

例19

C.I. ピグメントバイオレット23、51319 50部を、例17に従って製造された顔料誘導体5部に添加し、そしてミル内で機械的に混合する。

上記により顔料54.5部が得られ、このものは、AMワニスおよびTSA/NAD仕上げ塗装において、未処理のピグメントバイオレット23に比較して例17において記載された利点を有する。

例19		比較例	
AM	TSA/NAD	AM	TSA/NAD
レオロジー値 5	5	1 ないし2	2 ないし3
粘度 2.8秒	3.4秒	7.1秒	11.6秒
光沢 83	74	36	56

例20

例14に従って粗顔料C.I. バイオレット23(塩不

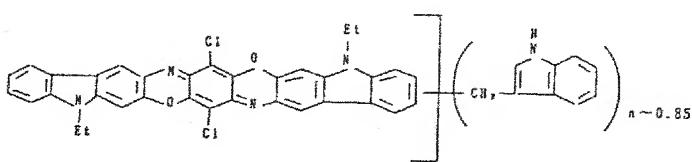
ト23に比較してAMワニスにおいてより低いレオロジー値、より低い粘度およびより高い光沢値を示す。

例20		比較例	
AM	TSA/NAD	AM	TSA/NAD
レオロジー値 5	1 ないし2	5	1 ないし2
粘度 5.0秒	7.1秒	5.0秒	7.1秒
光沢 70	36	70	36

例21

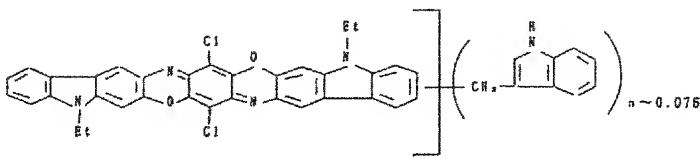
乾燥物50部に相当するC.I. ピグメントバイオレット23のプレスケーキ137部を予め仕込む。次に水312部およびイソブタノール21部を添加しそしてこの混合物を、直径1 ないし1.5mmの酸化ジルコニアムビーズを充填した攪拌式ボールミル内で40分間粉碎する。その後で、例17による誘導体のプレスケーキ29g(乾燥物5部に相当)を添加し、そして更に20分間練る。次いでミルベースをふるい分けし、酸化ジルコニアムビーズを水で洗滌し、そしてイソブタノールを蒸留槽において100℃まで留去する。次に、吸引濾過し、水で洗滌しそして顔料を80℃において乾燥する。

含) 20部を3-ヒドロキシメチルインドール4.5部と反応せしめる。次式



で表わされる顔料誘導体23.8部が得られる。

粗顔料C.I. バイオレット23 180部を上記の式で表わされる化合物14.4部と混合しそして例14に従って処理する。次式



で表わされる顔料138部が得られる。

得られた顔料は、未処理の顔料C.I. バイオレッ

nが~0.045である式Bの顔料(例17)53.9gが得られる。このものは、グラビア印刷におけるニトロセルロースに使用した場合に高い着色力、色相の高い純度、すぐれた分散度および低い粘度を示す点において卓越している。更に、本発明によるこの顔料は、比較例が強い凝集傾向を示したにもかかわらず、凝集する傾向を全く示さない。

A 粗ワニスにおいて、この顔料は、次のような評価を受けている:

例21		比較例
着色力	極めて良好	弱い
レオロジー値 5	3 ないし4	5
凝集傾向 凝集せず	強く凝集す	強く凝集す
光沢値 85	52	52

TSA/NAD仕上げにおいて、この顔料は、次のような評価を受けている:

例21		比較例
着色力	非常に強い	弱い
レオロジー値 5	4	4
凝集傾向 凝集せず	強く凝集す	強く凝集す

光沢値

80

59

## 4. 図面の簡単な説明

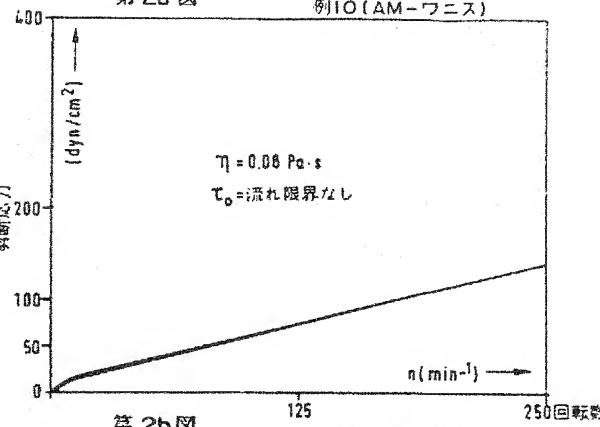
添付の第1a図～第4b図は、本発明による顔料および比較顔料のそれぞれの流動曲線を示すグラフである。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

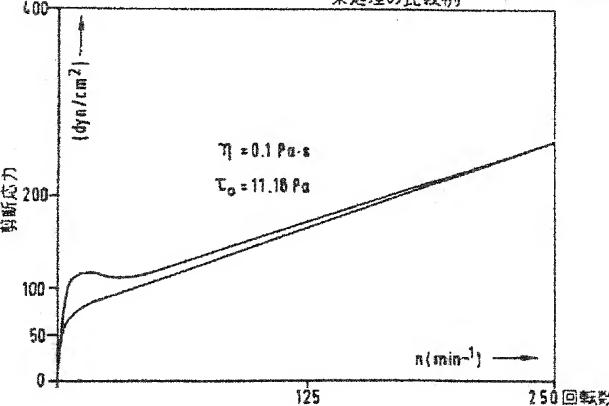
第2a図

例10(AM-ワニス)



第2b図

未処理の比較例



第1a図

例1

剪断応力

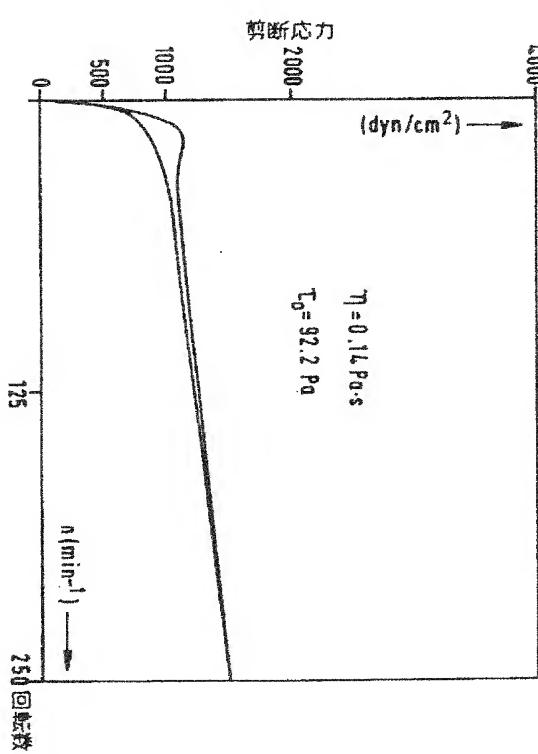
 $(\text{dyn}/\text{cm}^2)$ 
 $\eta = 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$   
 $\tau_0 = \text{流れ限界なし}$ 

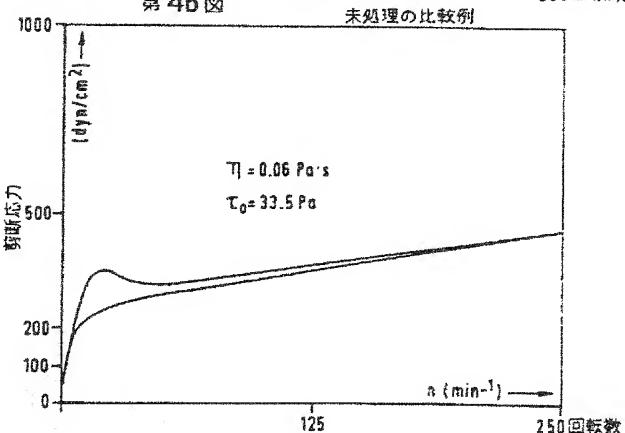
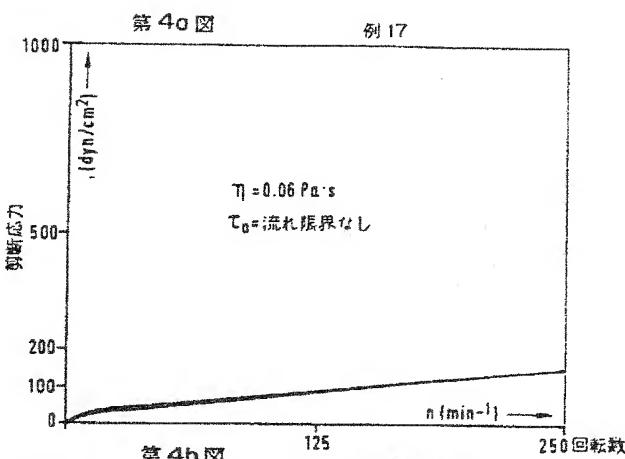
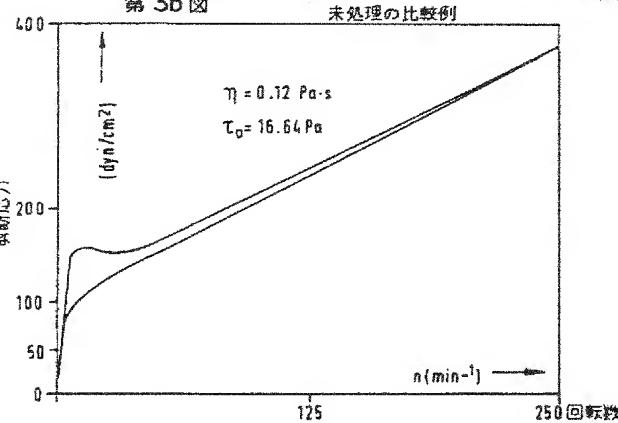
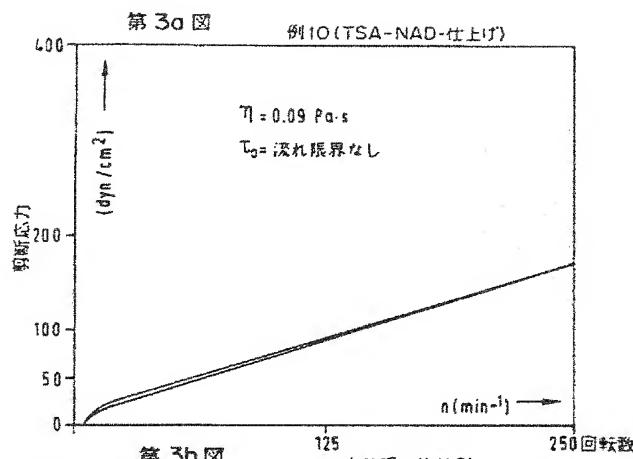
剪断応力

 $(\text{dyn}/\text{cm}^2)$ 
 $\eta = 0.1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$   
 $\tau_0 = \text{流れ限界なし}$ 

第1b図

未処理の比較例





### 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 B 3/22  
3/40  
5/16  
5/20  
5/48  
5/62  
47/04  
57/04

識別記号

序内整理番号  
7537-4H  
7537-4H  
7537-4H  
7537-4H  
7537-4H  
7537-4H  
7537-4H  
7537-4H

優先権主張

③1988年11月17日 ③西ドイツ(DE)④P3838814.6

⑦発明者

フランク・ブロクシー ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン80、ドロツセルウエーク、3

⑦発明者

アドルフ・クロイ ドイツ連邦共和国、ゼルテルス、フォルデルストラーセ、27

⑦発明者

マンフレート・ウルバ  
ン ドイツ連邦共和国、ウイースバーデン、シュタイゲルウアルトストラーセ、2ア-